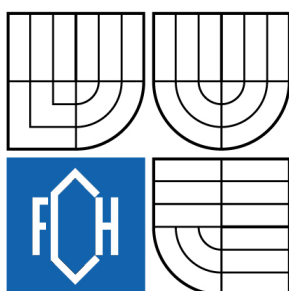


**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA CHEMICKÁ**  
**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**  
FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# STANOVENÍ KONCENTRACE ANHYDRIDŮ KYSELIN V ROUBOVANÝCH PP VISKOZIMETRICKOU TITRACÍ TAVENINY

DETERMINATION OF ACID ANHYDRIDES CONCENTRATIONS USING VISKOZIMETRIC  
TITRATION  
IN A MELT

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**  
BACHELOR'S THESIS

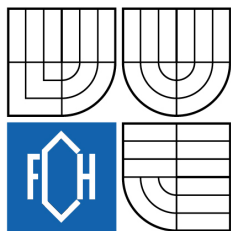
**AUTOR PRÁCE**  
AUTHOR

**DANA ŠVESTKOVÁ**

**VEDOUCÍ PRÁCE**  
SUPERVISOR

**Mgr. FRANTIŠEK KUČERA, Ph.D.**

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	<b>FCH-BAK0165/2007</b>	Akademický rok: <b>2008/2009</b>
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	<b>Dana Švestková</b>	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Technická chemie (2802R007)	
Vedoucí bakalářské práce:	<b>Mgr. František Kučera, Ph.D.</b>	
Konzultanti bakalářské práce:		

### Název bakalářské práce:

Stanovení koncentrace anhydridů kyselin v roubovaných PP  
viskozimetrickou titrací taveniny

### Zadání bakalářské práce:

- provést literární rešerši na zadané téma
- navrhnout postup titrace roubovaných polymerů a vhodné "titrační činidlo"
- ověřit metodu titrací taveniny PP-g-IAH v mixéru
- shrnutí výsledků a závěr

### Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

-----  
Dana Švestková  
Student(ka)

-----  
Mgr. František Kučera, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

-----  
doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývala testováním metody pro stanovení koncentrace anhydridů kyselin v roubovaných PP viskozimetrickou titrací taveniny 1,12-diaminododecanem.

Ke stanovení průběhu reakce mezi PP-g-MA a diaminem byly použity tři metody. Viskozimetrická titrace taveniny, při které byl měřen kroutící moment pohonu mixéru, infračervená spektroskopie a stanovení objemového indexu toku (MVR) taveniny PP-g-NH<sub>2</sub>.

Nejprve byla provedena viskozimetrická titrace taveniny PP-g-MA 1,12-diaminododecanem. K analýze produktů reakce mezi 1,12-diaminododecanem a PP-g-MA byla využita infračervená spektroskopie, která byla důkazem toho, že k reakci mezi 1,12-diaminododecanem a PP-g-MA skutečně dochází.

Dále bylo provedeno stanovení objemového indexu toku taveniny PP-g-NH<sub>2</sub>. Z experimentálních výsledků měření MVR vyplynul závěr, že k reakci mezi PP-g-MA a 1,12-diaminododecanem skutečně dochází, a byla potvrzena i teorie sekundárního síťování prostřednictvím aminoskupiny roubované na PP. Síťování se projevilo poklesem MVR v závislosti na růstu koncentrace přidávaného diaminu.

## ABSTRACT

The bachelors thesis for testing of the method for the assesment of concentration grafted anhydrides acids in polypropylene by the viscosimetric titration the melt of 1,12-diaminododecane was investigated.

There were used three methods for the diagnose of the reaction run between PP-g-MA and diamine. The viscosimetric titration in the melt there was measured the rotative moment of drive mixer, FTIR spectroscopy and the volumetric index flow melt (MVR).

In the first step was made the viscosimetric titration of the reaction melt between PP-g-MA and 1,12-diaminododecane

For an analyses for the product of reaction between 1,12-diaminododecane and PP-g-MA there was used FTIR spectroscopy. This methode indicates the reaction between 1,12-diaminododecane and PP-g-MA.

More over there was performed the assesment of volumetric melt flow rate PP-g-NH<sub>2</sub>.

From experimental MVR results followed a concusion, that the reaction between PP-g-MA and 1,12-diaminododecane is really in the progress, and that the theory of secondary crosslinking through the amino group grafted in polypropylene, was confirmed. The crosslinking was shoven by decreasing of MVR with increasing concentration of added diamine.

## Klíčová slova

Viskozimetrická titrace, objemový index toku taveniny, FTIR spektroskopie, síťování, anhydridy kyselin

## Keywords

Viscosimetric titration, volumetric index flow melt, FTIR spectroscopy, croslinking, anhydrides acids

ŠVESTKOVÁ, D. *Stanovení koncentrace anhydridů kyselin v roubovaných PP viskozimetrickou titrací taveniny*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 30 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. František Kučera, Ph.D.

#### PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

#### DECLARATION

*I declare that the bachelor thesis has been worked out by myself and that all the quotations from the used literary sources are accurate and complete. The content of the bachelor thesis is the property of the Faculty of Chemistry of Brno University of Technology and all commercial uses are allowed only if approved by both the supervisor and the dean of the Faculty of Chemistry, VUT.*

.....  
student's signature

*Děkuji vedoucímu Bakalářské práce Mgr. Františku Kučerovi, Ph.D. a kolektivu Ústavu chemie materiálů za odborné rady během řešení této práce.*

# OBSAH

1	Úvod .....	6
2	Teoretická část .....	7
2.1	Polypropylen .....	7
2.1.1	Struktura a vlastnosti polypropyleny .....	7
2.1.2	Výroba polypropyleny .....	8
2.1.3	Roubování polyolefinů .....	9
2.1.4	Využití roubovaných polyolefinů .....	10
2.2	Příprava polypropyleny roubované aminem .....	10
2.2.1	Příprava PP-g-NH <sub>2</sub> postupným přidáváním diaminu k reakční směsi (Direct – procedure) .....	12
2.2.2	Příprava PP-g-NH <sub>2</sub> jednorázovým přidáním diaminu k reakční směsi (Packet – procedure) .....	12
2.2.3	Čištění vzorku od nezreagovaného diaminu a zbytkového MA .....	13
2.3	Metody studia průběhu reakce PP-g-MA s diaminem .....	13
2.3.1	Stanovení M <sub>w</sub> a obsahu zesíťovaného gelu PP-g-NH <sub>2</sub> .....	13
2.3.2	Hmotnostní (MFR) a objemový (MVR) index toku taveniny termoplastů .....	15
2.3.3	Využití infračervené spektroskopie ke studiu polymerních systémů .....	16
2.3.4	Alkalimetrické stanovení nezreagované maleinanhydridové skupiny v PP .....	17
2.3.5	Peel test adheze PP-g-NH <sub>2</sub> k polykarbonátu (PC) .....	17
2.3.6	Test meziplošné adheze .....	18
3	Cíl práce .....	19
4	Experimentální část .....	20
4.1	Použité materiály a chemikálie .....	20
4.2	Příprava PP-g-NH <sub>2</sub> reakcí 1,12-diaminododecanu s PP-g-MA v tavenině a stanovení kroutícího momentu mixéru .....	20
4.3	Stanovení objemového indexu toku (MVR) taveniny PP-g-NH <sub>2</sub> .....	21
4.4	Kvalitativní FTIR analýza produktů reakce mezi PP-g-MA a 1,12-diaminododecanem ....	21
5	Výsledky a diskuze .....	22
5.1	Stanovení anhydridů kyselin v roubovaných PP viskozimetrickou titrací taveniny .....	22
5.2	Důkaz vzniku PP-g-NH <sub>2</sub> jako produktu reakce 1,12-diaminododecanu s PP-g-MA pomocí FTIR spektroskopie .....	22
5.3	Stanovení objemového indexu toku (MVR) taveniny PP-g-NH <sub>2</sub> .....	27
6	Závěr .....	28
7	Literatura .....	29

# 1 ÚVOD

Polypropylen patří mezi ekonomicky nejdůležitější termoplastické materiály a je používán v široké škále aplikací. Nevýhodou polypropylenu je nízká adheze k polyamidům, polyesterům a polárním materiálům. Nízkou adhezi je možné eliminovat zabudováním polárních skupin do struktury polymerního řetězce. K přípravě roubovaného polypropylenu se používají nízkomolekulární nenasycené látky, jako je anhydrid kyseliny maleinové, kyselina akrylová, metylmetakrylát, styren, vinylmethoxosilan, aj.

A právě na modifikaci polypropylenu anhydridem kyseliny maleinové je zaměřena předkládaná bakalářská práce. Téma se zdá být aktuální i pro omezený počet publikací, který se jím zabývá. Pro bližší seznámení s vlastnostmi a chováním systému polypropylenu roubovaného maleinanhydridem je důležité znát jeho složení a provést analýzu. Jedním z možných postupů pro stanovení koncentrace anhydridů kyselin v roubovaných polypropylenech je provést viskozimetrickou titraci taveniny PP-g-MA bifunkčním primárním aminem. Z hlediska struktury a fyzikálních vlastností byl vybrán 1,12-diaminododecan. Další možnost je provádět titraci pomocí polyamidů např. PA 6 nebo PA 66.

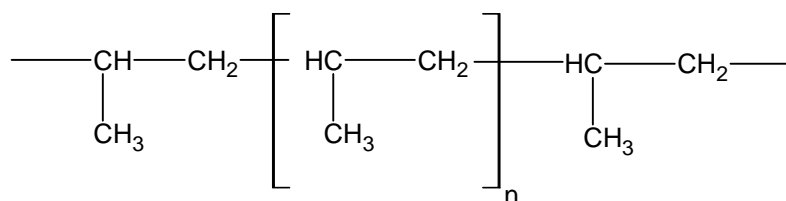
## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Polypropylen

Polypropylen společně s polyetylenem jsou nejvýznamnějšími termoplasty z hlediska objemu výroby. Následující kapitoly stručně shrnují informace o struktuře, výrobě a modifikaci polypropylenů.

#### 2.1.1 Struktura a vlastnosti polypropylenů

Z hlediska molekulární struktury existují tři odlišné typy polypropylenů: izotaktický, syndiotaktický a ataktický. Izotaktický polypropylen má postranní methylové skupiny umístěny vždy na jedné straně hlavního polymerního řetězce, u syndiotaktického polypropylenů se methylové skupiny pravidelně střídají po obou jeho stranách. Ataktický typ má zcela náhodnou statistickou molekulární strukturu.



*Obr. 1: Strukturní vzorec polypropylenů*

Makroskopické vlastnosti izotaktického polypropylenů vyplývají z jeho krystalické struktury. Mění se při působení vnějších vlivů, např. UV záření. Hustota polypropylenů se pohybuje mezi 900 až 920  $\text{kg.m}^{-3}$ . Teplota tání čistého izotaktického PP je 176°C, obchodní typy 160 – 170°C. PP má poměrně vysokou maximální teplotu použití (až 135°C krátkodobě). Za normální teploty je izotaktický semikrystalický polypropylen nerozpustný ve všech organických rozpouštědlech, při teplotě 90 – 125°C se rozpouští v aromatických a chlorovaných uhlovodících.

Bobtná v ketonech, uhlovodících a esterech. Rostlinné a minerální oleje jsou jím absorbovány jen nepatrně a jeho vlastnosti se tím nemění. Má nízkou odolnost proti ultrafialovému záření, ta se zlepšuje přidávkou UV stabilizátorů.

Izotaktický polypropylen je nepolární, proto má výborné elektroizolační vlastnosti v široké oblasti frekvencí [10].

Tab. 1: Porovnání vlastností jednotlivých stereoizomerů polypropylenu

Vlastnost	Izotaktický	Ataktický	Syndiotaktický
hustota [ $\text{g/cm}^3$ ]	0,905-0,920	0,850-0,900	0,890-0,910
teplota tání krystalitů [ $^{\circ}\text{C}$ ]	165	nemá	135
mez kluzu [MPa]	vysoká	velmi nízká	střední
rozpustnost v uhlovodících při 20 $^{\circ}\text{C}$	ne	ano	středně

### 2.1.2 Výroba polypropylenu

Klasickými katalyzátory polymerace polypropylenu jsou Ziegler-Nattovy katalyzátory tvořené nejčastěji komplexem  $\text{TiCl}_3$  a diethylaluminiumchloridem. Jde o heterogenní katalyzátory, které představují tuhé částice rozptýlené v polymerujícím prostředí. Vznikají dva typy molekul s různou takticitou, jsou stereospecifické.

Produkt obsahuje vedle izotaktického vždy určitý ataktický podíl. Jejich vzájemný poměr je ovlivněn použitým katalyzátorem, rozpouštědlem a podmínkami polymerace. Přítomnost ataktického podílu je nežádoucí, protože zhoršuje mechanické vlastnosti. Při výrobě se ataktický podíl odstraňuje hexanem nebo kapalným propanem pod tlakem. Vývoj katalytických systémů vedl až k současným metallocenovým katalyzátorům. Tím se podařilo potlačit podíl ataktické složky až pod jedno procento.

Vysoká teplota skelného přechodu (tab. 1) způsobuje, že při nízkých teplotách je polypropylen ve srovnání s polyetylenem křehký. Proto se používá čistý homopolymer jen pro určité aplikace (vlákna, pásy), pro většinu jiných aplikací se používají kopolymery s jinými alfa-olefiny.

Vlákna jak pro technické aplikace, tak pro textilie vyžadují odstranění hydrofobnosti povrchu. Protože zavedení polárních funkčních skupin přímo při polymeraci zde není možné, uplatňují se kopolymery, připravené roubováním polárních monomerů v taveninách přímo v extruderech (např. roubování kyseliny akrylové nebo maleinanhydridu).

Při polymeraci pomocí Ziegler-Nattových katalyzátorů vznikají makromolekulární řetězce různé délky. Metallocenové katalyzátory jsou v tomto ohledu mnohem „preciznější“. Jejich stavba umožňuje připravit jednotnější polymer s úzkou distribucí molárních hmotností, takový polymer má vyšší houževnatost a průzračnost. Z hlediska zpracování však může být úzká distribuce molárních hmotností nevýhodná. Způsobuje špatnou zpracovatelnost vzhledem k reologickým charakteristikám.

Použitím těchto nových katalyzátorů se z konvenčních typů polyolefinů stávají vysoce hodnotné materiály s mnohem širším spektrem užitných vlastností. Metallocenové katalyzátory umožňují připravit nejen izotaktický polypropylen s mnohem dokonalejší strukturou a vlastnostmi, ale také syndiotaktický polypropylen, jeho významným rysem je vysoká průzračnost [10].



### 2.1.3 Roubování polyolefinů

Polypropylen (PP) a polyetylen (PE) jsou velmi dobře zpracovatelné různými dostupnými technologiemi a mají dobré vlastnosti s širokým využitím. Obecně je PE a PP inkompatibilní s polárními pryskyřicemi, polyamidy a polyestery. Kompatibilita může být zlepšena přidáním vhodného „bloku“ nebo roubováním směsného polymeru (kopolymeru), který přispěje ke zvýšení soudržnosti. Roubování je založené na tvorbě rozvětveného polymeru, který vznikne navázáním postranních řetězců na obvykle lineární makromolekulární řetězec. Většinou se vybrané nízkomolekulární látky (anhydrid kyseliny maleinové, kyselina akrylová, metylmetakrylát) navazují na makro-radikály vzniklé v řetězcích polyolefinů [2]. Současně proběhne polymerace monomeru, čímž vzniknou boční řetězce. Velmi důležitým krokem je tvorba volných radikálů, tedy iniciace roubovací reakce.

Typy iniciace roubovací reakce:

- Chemická iniciace (oxidace peroxidy)
- Ozařováním
- Studenou plazmou

Roubovaný polymer je takový polymer, jehož molekuly obsahují jeden nebo více bloků, které jsou připojené jako boční řetězce k řetězci hlavnímu. Boční řetězce se od hlavního řetězce liší konstitucí nebo konfigurací. U roubovaného kopolymeru se liší boční řetězce od hlavního řetězce konstitucí. Což znamená, že boční řetězce obsahují jednotky, které jsou odvozené od alespoň jednoho druhu monomeru rozdílného od monomerů, z nichž jsou tvořeny jednotky hlavního řetězce.



*Obr. 2: Příklad roubovaného kopolymeru.*

Roubováním maleinanhydridu na základní řetězec polyolefinu se vyrábí tzv. TIE vrstva. Maleinanhydrid je možné roubovat na řadu dalších polymerů např. na styren. Tenký film z kopolymerů maleinanhydridu se používá jako všestranný materiál pro spojování dvou různých polymerů [5].

Polypropylen roubovaný maleinanhydridem (PP-g-MA) umožňuje vynikající adhezi systému k materiálům jako je polyethylterftalát (PET), etylen vinyl alkohol (EVOH). Co nejvyšší stupeň roubování představuje nejlepší adhezivní řešení pro mezivrstvy.

Polypropylen roubovaný aminem (PP-g-NH<sub>2</sub>) podporuje soudržnost vrstvy polykarbonátu (PC) ve dvouvrstevné soustavě. Nedostatky PC jako je vysoký bod tání a viskozita, nízká pevnost, špatná chemická odolnost, mohou být odstraněny smícháním s PP-g-NH<sub>2</sub> [2].

## 2.1.4 Využití roubovaných polyolefinů

Zvýšená světová produkce polymerních materiálů má za následek i vyšší spotřebu potravinářských a speciálních obalů. Finanční náročnost výrobních procesů a technické požadavky u těchto aplikací vyžadují polymery se speciálními parametry, které jsou schopny úspor při výrobním procesu finálního výrobku.

Vícevrstevný systém polymerních vrstev se stal velmi důležitým při samotné výrobě plastů. Umožňuje lepší spotřebitelské využití a dává polymerním materiálům požadované vlastnosti.

U vícevrstevného systému je velmi důležité především dosažení požadované mezi soudržnosti. Vliv polárních a nepolárních složek má za následek vývoj odstředivých sil a nízkou adhezi. Na podporu adheze se používají tzv. kompatibilizéry. Zvyšují soudržnost mezi polymerní maticí a samotným plnivem.

Kompatibilizéry se na mezifázi rozptýlí tak, že si navzájem vytvoří „bariéry“ na mezifázovém rozhraní. Tento jev má za následek jejich dobrou mezivrstvou přilnavost.

Na rozdíl od „inkompatibilních polymerů“, kde menší rozptýl na rozhraní vrstev vede ke snížení přilnavosti.

Poslední vývoj a výzkum v oblasti modifikace plastů je směřován do samotné oblasti vývoje různých alternativ, které by přispěly ke zvýšení soudržnosti ve vícevrstevných systémech. Výsledky posledních studií ukazují, že dobrým kompatibilizérem v systému polyolefin a ostatní polymer (polyamidy a polyestery) je samotný polyolefin, modifikovaný anhydridem kyseliny maleinové (MA), kyseliny akrylové nebo kyseliny metakrylové.

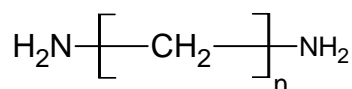
Polypropylen je často užívaný polymer ve vícevrstevných polymerních systémech a to díky jeho struktuře, která zajišťuje vhodné a požadované mechanické vlastnosti, chemickou odolnost, vysokou pevnost a tvarovou stálost. Bohužel se však z termodynamických důvodů (např. nízká polarita, vysoká krystalinita) obtížně váže s jinými polymery a kovovými povrchy. Byly nalezeny studie [1], [2], [3] týkající se chemické modifikace PP.

## 2.2 Příprava polypropylenu roubovaného aminem

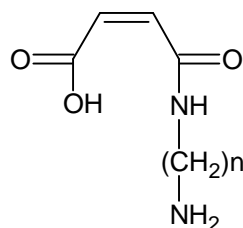
Primární aminoskupina může být na PP roubovaná kyselou nebo imidovou vazbou (Obr 3). Maximální množství diaminu, který je možné naroubovat na PP závisí na koncentraci MA roubovaného na PP řetězci.

PP-g-MA může reagovat s různými alifatickými diaminy. Jedna primární aminoskupina diaminu reaguje s MA skupinami roubovanými na PP a druhá aminoskupina zavěšená na PP je dostupná pro interakce s dalšími polymery (Obr. 4) [1], [2].

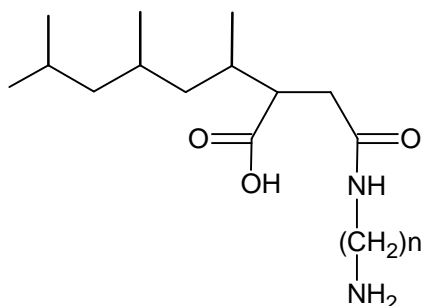
I.



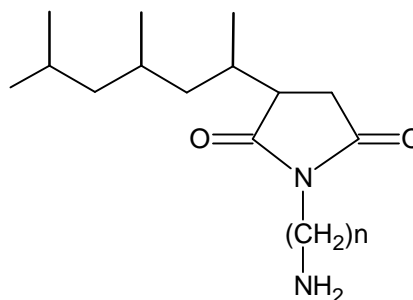
II.



III.



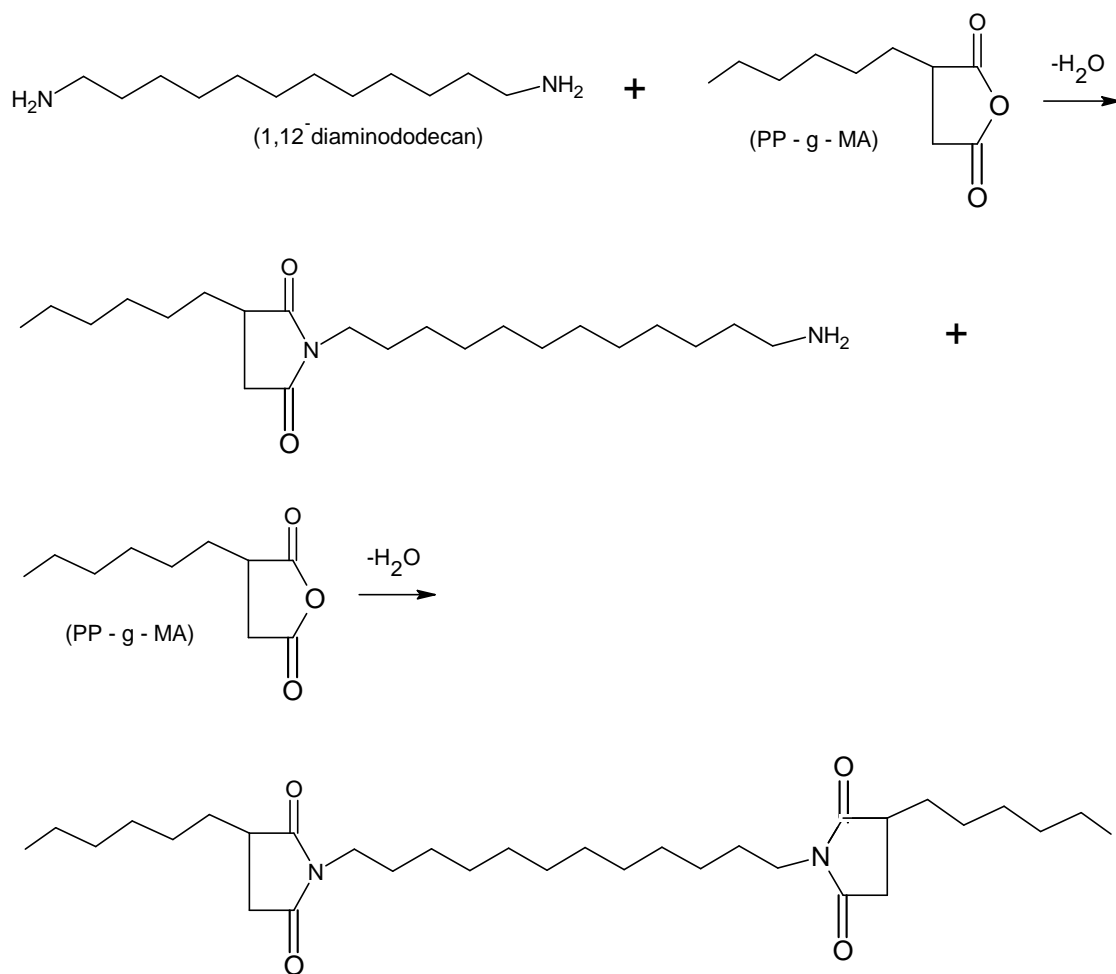
IV.



Obr. 3: Chemická struktura primární aminoskupiny v různých polymerech: I. - nezreagovaný diamin; II. – primární aminoskupina, která zreagovala s neroubovaným MA; III. – primární aminoskupina roubovaná na PP kyselou vazbou; IV. – primární aminoskupina roubovaná na PP imidovou vazbou)

PP-g-MA je možné roubovat reakcí s různými primárními diaminy v průběhu tavení (180 - 190°C) v mixéru Brabender, za vzniku PP-g-NH<sub>2</sub> jako produktu. Molekulová váha diaminů má značný vliv na změny v molekulární struktuře PP-g-NH<sub>2</sub>, následkem sekundární reakce dochází k prodloužení řetězce a zesílení. Studie prokázaly, že obsah aminoskupiny v PP závisí na molekulové hmotnosti použitého diaminu. Se vzrůstající molekulovou hmotností diaminu roste jeho teplota varu. 1,4-diaminobutan (DAB) má teplotu varu 160°C. Tato teplota je velmi blízká teplotě komory míchadla, proto může docházet k jeho snadnému odpařování v průběhu míchání. Naproti tomu 1,12-diaminododecan (DAD) v řetězci má teplotu varu mnohem vyšší (>200°C), proto se bude odpařovat hůře.

Vazquez-Rodriguez a Sánchez-Valdes navrhli dva základní postupy pro reakci primárních diaminů s PP-g-MA: direct – procedure a packet – procedure. Ve své práci zdokumentovali reakci PP-g-MA s primárními diaminy o různé molekulové hmotnosti (1,12-diaminododecan, 1,6-hexandiamin a 1,4-diaminobutan) [1].



Obr. 4: Schematické znázornění průběhu reakce PP-g-MA s 1,12-diaminododecanem.

### 2.2.1 Příprava PP-g-NH<sub>2</sub> postupným přidáváním diaminu k reakční směsi (Direct – procedure)

V práci [1] připravovali PP-g-NH<sub>2</sub> následujícím způsobem: do předehřáté směšovací komory mixéru (Brabender Plasticorder PL 2200) nasypali 60g PP-g-MA. PP-g-MA roztavili při 180°C a 60 otáčkách a míchali po dobu 6 min. Po dokonalém promíchání postupně přidávali 4 moly diaminu na 1 mol MA. Diamin přidávali přímo do otevřené komory mixéru po částech a míchali 4 min. Postupné přidávání je vhodné, z důvodu minimalizování ztráty nestálých diaminů v průběhu reakce rozkladem a vytěkáním.

### 2.2.2 Příprava PP-g-NH<sub>2</sub> jednorázovým přidavkem diaminu k reakční směsi (Packet – procedure)

Druhý způsob, který Vazquez-Rodriguez a Sánchez-Valdes použili pro přípravu PP-g-NH<sub>2</sub> se nazývá Packet – procedure. Metoda spočívá v jednorázovém dávkování požadovaného množství diaminu k PP-g-MA.

### 2.2.3 Čištění vzorku od nezreagovaného diaminu a zbytkového MA

Připravený PP-g-NH<sub>2</sub> bylo nutné před další analýzou očistit od zbytkového MA a nezreagovaného diaminu. Produkt byl nejprve rozpuštěn ve vroucím xylenu. Následovalo vysrážení v acetonu při pokojové teplotě, pro dokonalé očištění a srážení provádělo třikrát. Přечиštěný PP-g-NH<sub>2</sub> se sušil ve vakuu při 80°C po dobu 6h.

## 2.3 Metody studia průběhu reakce PP-g-MA s diaminy

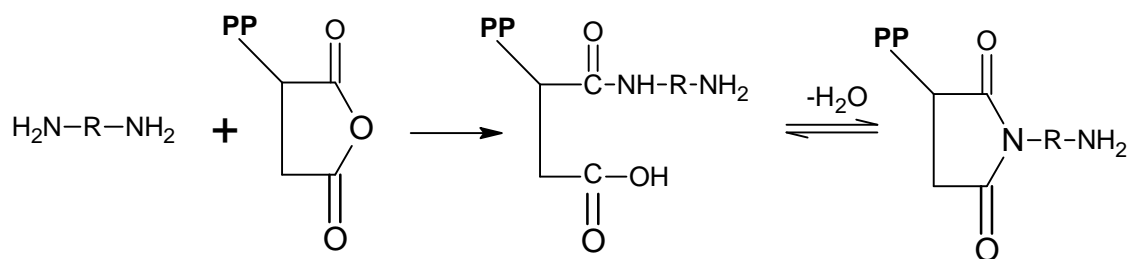
### 2.3.1 Stanovení $M_w$ a obsahu zesíťovaného gelu PP-g-NH<sub>2</sub>

Ke zjištění molekulové hmotnosti ( $M_w$ ) je možné využít techniku SEC (Size Exclusion Chromatography), což je gelová permeační chromatografie. SEC je technika vhodná pro separaci analytů o relativní molekulové hmotnosti větší než 500. Molekuly jsou při ní separovány na základě své rozdílné velikosti. Separované látky se rozdělují mezi nepohyblivou část mobilní fáze (uvnitř pórů gelu) a pohyblivou část mobilní fáze (mezi jednotlivými zrny gelu). Volba gelu je závislá na vlastnostech separovaných látek. Hydrofilní gely (např. dextran zesíťovaný epichlorhydrinem) jsou vhodné pro látky, které jsou rozpustné ve vodě. Mobilní fází je voda s přídavkem organického rozpouštědla. Hydrofobní gely (např. kopolymery styrenu a divinylbenzenu) jsou vhodné pro látky ve vodě nerozpustné. Mobilní fází jsou aromatické, chlorované a některé heterocyklické uhlovodíky. K separaci hydrofobních i hydrofilních látek, je možné také použít tzv. univerzální gely, které jsou na bázi silikagelu a porézních skel [6].

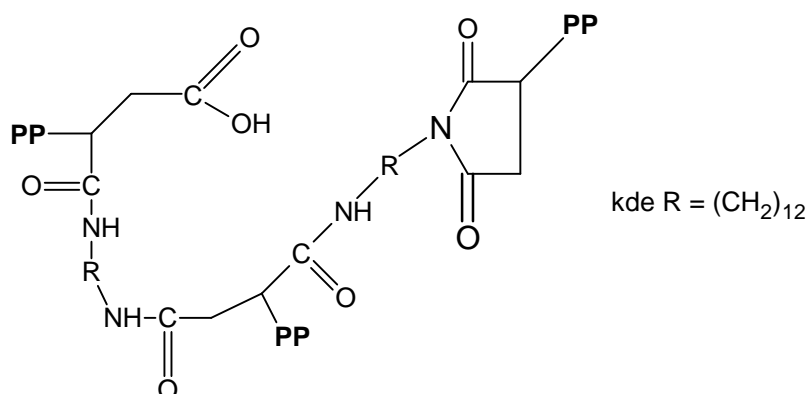
Důležitými faktory pro volbu rozpouštědla je eluční síla, viskozita, teplota varu a dielektrická konstanta. Vhodným rozpouštědlem pro vzorky PP-g-NH<sub>2</sub> je 1,2,4-trichlorbenzen, teplota při separaci 145°C a průtoková rychlost mobilní fáze 1 ml.min<sup>-1</sup>. Vzorky PP-g-NH<sub>2</sub> je dobré stabilizovat přídavkem 2 hm. % antioxidantů.

PP má vysokou krystalinitu, což je jeden z důvodů, proč má nízkou přilnavost ke kovovým povrchům a dalším polymerům. Krystalinitu PP je možné stanovit gravimetricky extrakcí rozpustného ataktického podílu [1].

Změny v molekulární struktuře PP-g-NH<sub>2</sub> jsou shrnuté v tab. 2. Je zřejmé, že průměrná molekulová hmotnost ( $M_w = 13\,700\text{ g.mol}^{-1}$ ) PP-g-MA-180 kontrolního vzorku, zpracovaného bez diaminu byla významně menší než u čistého PP-g-MA ( $35\,700\text{ g.mol}^{-1}$ ). Což je důsledek  $\beta$ -rozštěpení PP řetězců v průběhu tavení.  $M_w$  u všech vzorků PP-g-NH<sub>2</sub> bylo také nižší než PP-g-MA. Tato molekulová hmotnost ( $M_w > 160\,000\text{ g.mol}^{-1}$ ), však nebyla tak nízká jako  $M_w$  kontrolního vzorku zpracovaného bez diaminu. Při určování  $M_w$  a obsahu zesíťovaného gelu je možné odhadnout, že prodloužení řetězce a síťování se vyskytuje v důsledku reaktivity – NH<sub>2</sub> skupiny, která je k dispozici pro reakci s druhou maleinovou skupinou (obr. 5).



možnost síťování



Obr. 5: Možnost síťování produktu reakce PP-g-MA s 1,12-diaminododecanem.

Obsah zesíťovaného gelu závisí na molekulové váze diaminu. Když diaminy se čtyřmi atomy uhlíku ( $C_4$ ) reagovali s maleinanhydridovými skupinami, obsah zesíťovaného gelu byl nižší a mechanismus pro prodloužení molekulového řetězce byl nepříznivější, jak může být vidět u  $M_w$  PP-g-NH<sub>2</sub> ( $n = C_4$ ). Naopak vzorek PP-g-NH<sub>2</sub> ( $n = C_{12}$ ) ukázal nejvyšší obsah zesíťovaného gelu a nejnižší  $M_w$ , což bylo pravděpodobně způsobeno síťováním. Podobné chování bylo možné pozorovat i u vzorků připravených i packet-procedurou [I].

Tab. 2: Průměrná molekulová hmotnost a hmotnostní zlomek gelu (p = packet-procedure, n označuje délku uhlíkového řetězce použitého diaminu)

Vzorek	$M_w$ (kg . mol <sup>-1</sup> )	Obsah zesíťovaného gelu (hm.%)
PP-g-MA	357	0
PP-g-MA-180	137	0
PP-g-NH <sub>2</sub> (n = C <sub>4</sub> )	227	3±0,2
PP-g-NH <sub>2</sub> (n = C <sub>6</sub> )	180	4±0,7
PP-g-NH <sub>2</sub> (n = C <sub>12</sub> )	161	5±0,2
PP-g-NH <sub>2</sub> (n = C <sub>4</sub> ) p	227	4±0,5
PP-g-NH <sub>2</sub> (n = C <sub>6</sub> ) p	179	5±0,5
PP-g-NH <sub>2</sub> (n = C <sub>12</sub> ) p	175	6±0,5

### 2.3.2 Hmotnostní (MFR) a objemový (MVR) index toku taveniny termoplastů

Index toku taveniny udává množství taveniny v gramech (hmotnostní index toku taveniny MFR) nebo v cm<sup>3</sup> (objemový index toku taveniny MVR), které proteče tryskou vytlačovacího plastometru za deset minut za přesně stanovených podmínek (teplota, zatížení).

MVR je vhodný pro srovnávání materiálů s různým obsahem plniva a pro porovnání plněných a neplněných termoplastů. Používá se především pro kontrolu kvality materiálů. Je-li známá hustota taveniny za daných podmínek (teplota, zatížení), pak je možné z MVR stanovit MFR dle ČSN ISO 1133 [8].

**MVR [cm<sup>3</sup>/10min]**

**melt volume-flow rate**

$$MVR(T, m_{nom}) = \frac{S \cdot t_{ref} \cdot l}{t}$$

kde je:

T	...zkušební teplota taveniny [°C]
m <sub>nom</sub>	...nominální zatížení [kg]
S	...průměrný průřez pístu a válce [cm <sup>2</sup> ] (= 0,711 cm <sup>2</sup> )
t <sub>ref</sub>	...referenční čas [s] (10min = 600s)
t	...průměrná hodnota jednotlivých měření času [s]
l	...stanovená vzdálenost, kterou urazí píst [cm]

**MFR [g/10min]**

**melt mass-flow rate**

$$MFR(T, m_{nom}) = \frac{S \cdot t_{ref} \cdot l \cdot \rho}{t}$$

kde je:

$\rho$  ... hustota taveniny při zkušební teplotě [ $\text{g/cm}^3$ ] a je dána rovnicí:

$$\rho = \frac{m}{S \cdot l}$$

$m$  ... průměrná hmotnost odřezků

**FRR (poměr indexů toku)**

$$FRR = \frac{MFR(T/m_{nom})}{MVR(T/m_{nom})}$$

Poměr MFR/MVR udává vliv distribuce molekulových hmotností materiálu na jeho reologické chování.

### 2.3.3 Využití infračervené spektroskopie ke studiu polymerních systémů

Infračervená spektroskopie je založená na absorpci infračerveného záření molekulami látek. Při průchodu infračerveného záření vzorkem dochází ke změnám vibračních a rotačních stavů molekul. Pokrývá část elektromagnetického spektra v intervalu vlnových délek od 0,78  $\mu\text{m}$  do 1000  $\mu\text{m}$ . Běžně se však v infračervené spektroskopii používá místo vlnové délky vlnčet.

Vztah vlnčtu k vlnové délce je dán rovnicí:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

kde je:

$\tilde{\nu}$  ... vlnčet [ $\text{cm}^{-1}$ ]

$\lambda$  ... vlnová délka [cm]

Slouží k identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a ke stanovení anorganických látek. Velký význam má stanovení malých koncentrací látek. Kvantitativní analýza je založená na Lambert-Beerově zákonu. Který je splněn do koncentrací cca  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .

Lambert-Beerův zákon:

$$A = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l$$

kde je:

$A$  ... absorbance

$\epsilon_{\lambda}$  ... molární absorpční koeficient [ $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ]

$c$  ... koncentrace [ $\text{mol.l}^{-1}$ ]

$l$  ... tloušťka absorbující vrstvy [cm]



FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) je experimentální spektroskopická technika, pro počítačové zpracování dat ke kvantitativní analýze i vícesložkových směsí. Je možné pracovat se vzorky ve všech skupenstvích. Tuhé látky se rozemelou se stonásobným množstvím KBr a lisují se do tenkých tablet. Nebo je možné připravit tenkou destičku nebo fólii, které se pak umístí přímo do dráhy paprsku, bez použití kyvety [6].

Speciální aplikace má infračervená spektroskopie při studiu polymerů. Jedná se hlavně o identifikaci polymerního materiálu, o kvalitativní i kvantitativní určení jeho chemického složení (větvení řetězců, stanovení koncových skupin, konfigurace a konformace). Infračervenou spektroskopii je možné také využít ke stanovení koncentrace nečistot, antioxidantů, emulgátorů, aditiv, změkčovadel, plnidel a zbytkových monomerů v polymerním materiálu. Lze sledovat vliv vnějších podmínek na polymerní materiály, pokud se mění složení, např. při vulkanizaci, polymeraci, degradaci, síťování aj.[7].

### 2.3.4 Alkalimetrické stanovení nezreagované maleinanhydridové skupiny v PP

Průběh reakce mezi PP-g-MA a primárním diaminem je možné také sledovat titrací. Stupeň konverze maleinanhydridu na formu amidu nebo imidu se stanoví titrací nezreagované maleinanhydridové skupiny. A obsah aminu se stanoví nevodnou acidobazickou titrací.

Při titraci nezreagované maleinanhydridové skupiny se 1g vzorku rozpustí ve 100ml xylenu při teplotě varu (140°C). Připravený roztok se ztitruje 0,04 mol.l<sup>-1</sup> KOH. Jako indikátor bodu ekvivalence se použije 1% roztok fenolftaleinu.

Při stanovení aminu se 0,2g vzorku rozpustí v 50 ml horkého xylenu (130-140°C). Připravený roztok se ztitruje 0,1 mol.l<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> v kyselině octové s použitím krystalové violeti jako indikátoru bodu ekvivalence (pH barevného přechodu je 2,6) [1].

Tab. 3: Stanovení množství diaminu ve vzorcích PP-g-NH<sub>2</sub> připravených direct-procedure ( $x_A$  = zreagované množství maleinanhydridové skupiny,  $x_B$  = nezreagované množství maleinanhydridové skupiny)

Vzorek	Číslo kyselosti	$x_A$	$x_B$
PP-g-NH <sub>2</sub> (n = C <sub>4</sub> )	1,3	70,5	29,5
PP-g-NH <sub>2</sub> (n = C <sub>6</sub> )	1,4	59,2	40,8
PP-g-NH <sub>2</sub> (n = C <sub>12</sub> )	1,1	68,0	32,0

### 2.3.5 Peel test adheze PP-g-NH<sub>2</sub> k polykarbonátu (PC)

Je to test pro stanovení přilnavosti vrstev ve vícevrstevném systému. Vícevrstevné vzorky se připravují lisováním na vytápěných lisech. Míra adheze se měří Peel testem na přístroji Instron Universal Machine. Průměrná síla z pěti vzorků pro nejvyšší zatížení, dělená šíří vrstev je adhezní síla (N.cm<sup>-1</sup>).

Studie [2] prokázala, že adhezní síla u vzorku PC / PP-g-NH<sub>2</sub> závisí na molekulové hmotnosti diaminu použitého pro přípravu PP-g-NH<sub>2</sub>. Adhezní síla se s molekulovou hmotností diaminu zvyšuje. 1,4-diaminobutan má nízké hodnoty adhezní síly, zatím co 1,12-diamonododecan je má nejvyšší. Což je možné vysvětlit tím, že 1,4-diaminobutan roubovaný na PP-g-MA sice podporuje interakci s PC filmem, ale nestačí ovlivňovat soudržnost vrstev PC.

### 2.3.6 Test meziplošné adheze

Q.-W.Lu, C.W. Macosko, J. Horrion provedli zkoušku soudržnosti vrstev ve vícevrstevném systému. Vložili tenké ostří na rozhraní vrstev zkoumaného systému. Za délku trhliny považovali vzdálenost mezi okrajem ostří a čelem trhliny. Délku trhliny změřili poté, co došlo k zastavení jejího šíření. Meziplošná soudržnost působila proti tlaku v čele trhliny, kvůli pružnosti vysílané polymerem. Vzdálenost postupu trhliny před klínem ostří byla mírou soudržnosti. Kritický napínací poměr uvolňování energie nebo meziplošná lomová houževnatost ( $G_c$ ) je stanovena jako délka trhliny [4].

### 3 CÍL PRÁCE

Hlavním cílem práce je zpracovat literární rešerši na zadané téma. Navrhnout a testovat metodu stanovení maleinanhydridových skupin viskozimetrickou titrací v roubovaných polyolefinech nepřímo prostřednictvím kroutícího momentu pohonu mixéru. Navrhnout vhodné titrační činidlo pro stanovení koncentrace funkčních skupin na polymerním řetězci. Seznámit se s vlastnostmi a strukturou systému polypropylenu, roubovaného anhydridem kyseliny maleinové. Provést důkaz reakce mezi PP-g-MA a vybraným aminem. V závěru práce je cílem zhodnocení využitelnosti metody pro stanovení koncentrace anhydridových skupin v roubovaném PP.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Použité materiály a chemikálie

Tabond 5007	- polypropylen roubovaný anhydridem kyseliny maleinové, 0,7 % MA, $\rho = 0,9 \text{ g/cm}^3$ , index toku při 230°C (21,6 N) 50 g/10min, b.t. = 151°C, výrobce Silon a.s., CZ č.šarže 503430-53053
1,12-diaminododecan	- alifatický diamin, Xn, S 26-36, R 22-36/37/38, M = 200,37 g/mol, b.t. = 68-70°C, b.v. = 304°C, výrobce Sigma-Aldrich č.šarže 1298697 41908028

### 4.2 Příprava PP-g-NH<sub>2</sub> reakcí 1,12-diaminododecanu s PP-g-MA v tavenině a stanovení kroutícího momentu mixéru

Vzorky PP-g-NH<sub>2</sub> byly připraveny na mixéru Brabender Mixer 30 ml. Teplota komory byla 210°C, čas reakce 6 minut a otáčky 30 RPM. V průběhu tavení byl zaznamenáván kroutící moment mixéru. Navážky pro přípravu jednotlivých vzorků jsou shrnuty na str. 21 tab. 4.

Výpočty navážek:

Mr (MA) = 98,06 g/mol

Mr (1,12-diaminododecan) = 200,37 g/mol

Navážka PP-g-MA = 40g

1) Výpočet předpokládaného obsahu maleinanhydridu v PP-g-MA

$$m_{\text{MA}} = \frac{40 \cdot 0,7}{100} = 0,2800 \text{ g}$$

2) Výpočet navážek 1,12-diaminododecan

Vzorek č.1 (poměr 1mol MA : 0,3mol 1,12-diaminododecan)

$$m_{(\text{DAD})} = \frac{m_{(\text{MA})}}{Mr_{(\text{MA})}} \cdot Mr_{(\text{DAD})} \cdot \frac{n_{(\text{DAD})}}{n_{(\text{MA})}} = \frac{0,2800\text{g}}{98,06\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 200,37\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \frac{0,3\text{mol}}{1,0\text{mol}} = 0,1716\text{g}$$

Vzorek č.2 (poměr 1mol MA : 0,6mol 1,12-diaminododecan)

$$m_{(\text{DAD})} = \frac{m_{(\text{MA})}}{Mr_{(\text{MA})}} \cdot Mr_{(\text{DAD})} \cdot \frac{n_{(\text{DAD})}}{n_{(\text{MA})}} = \frac{0,2800\text{g}}{98,06\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 200,37\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \frac{0,6\text{mol}}{1,0\text{mol}} = 0,3433\text{g}$$

Vzorek č.3 (poměr 1mol MA : 0,9mol 1,12-diaminododecan)

$$m_{(\text{DAD})} = \frac{m_{(\text{MA})}}{Mr_{(\text{MA})}} \cdot Mr_{(\text{DAD})} \cdot \frac{n_{(\text{DAD})}}{n_{(\text{MA})}} = \frac{0,2800\text{g}}{98,06\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 200,37\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \frac{0,9\text{mol}}{1,0\text{mol}} = 0,5149\text{g}$$

Tab. 4: Navážky 1,12-diaminododecanu a PP-g-MA pro přípravu jednotlivých vzorků.

Vzorek	č.1	č.2	č.3
m (1,12-diaminododecan) [g]	0,1716	0,3433	0,5149
m (PP-g-MA) [g]	40	40	40
molární poměr MA : 1,12-diaminododecan	1 : 0,3	1 : 0,6	1 : 0,9

#### 4.3 Stanovení objemového indexu toku (MVR) taveniny PP-g-NH<sub>2</sub>

Válec plastometru (přístroje pro měření objemového indexu toku taveniny) byl nejprve vyhřát na 230°C. Poté byl naplněn 4,0 g vzorku PP-g-NH<sub>2</sub> ve formě drtě o rozměru částic 1-4 mm. Při plnění byl vzorek materiálu vpraven do válce pomocí stlačovacího pístu, tak aby se zabránilo přítomnosti vzduchu.

U vzorku PP-g-NH<sub>2</sub> byl předpokládán poměrně vysoký index toku taveniny, proto byl v průběhu předehřívání materiálu použit nezatížený píst, aby ztráta vzorku v průběhu předehřívání byla minimalizována. Výhřev bez zátěže trval 240s. Poté se zatížený píst 2,160 kg nechal volně klesat a na základě změny polohy pístu bylo stanoveno MVR vzorku [8].

#### 4.4 Kvalitativní FTIR analýza produktů reakce mezi PP-g-MA a 1,12-diaminododecanem

Ke kvalitativní analýze produktů chemické reakce mezi PP-g-MA a 1,12-diaminododecanem byla použita FTIR spektroskopie. Tenké folie byly připraveny roztavením jednotlivých vzorků v sušárně při teplotě 210°C po dobu 5 minut a vylisovány mezi teflonovými destičkami na ručním lisu.

Pro měření infračerveného spektra tímto způsobem připravených vzorků byl použit FTIR spectrometr Nicolet iS10, Termo Scientific USA. Každý vzorek byl proměřen na spektrometru při nastavení 128 skenů a rozlišení 4 cm<sup>-1</sup>.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Stanovení anhydridů kyselin v roubovaných PP viskozimetrickou titrací taveniny

V průběhu tavení směsi PP-g-MA a 1,12-diaminododecanu ve směšovací komoře mixéru Brabender Mixer byla zaznamenávána změna kroutícího momentu, která byla mírou růstu viskozity v závislosti na přídavku diaminu.

Kroutící moment tří vzorků připravených reakcí různého molárního poměru MA : 1,12-diaminododecan (str. 21 tab. 4) zůstal nezměněn.

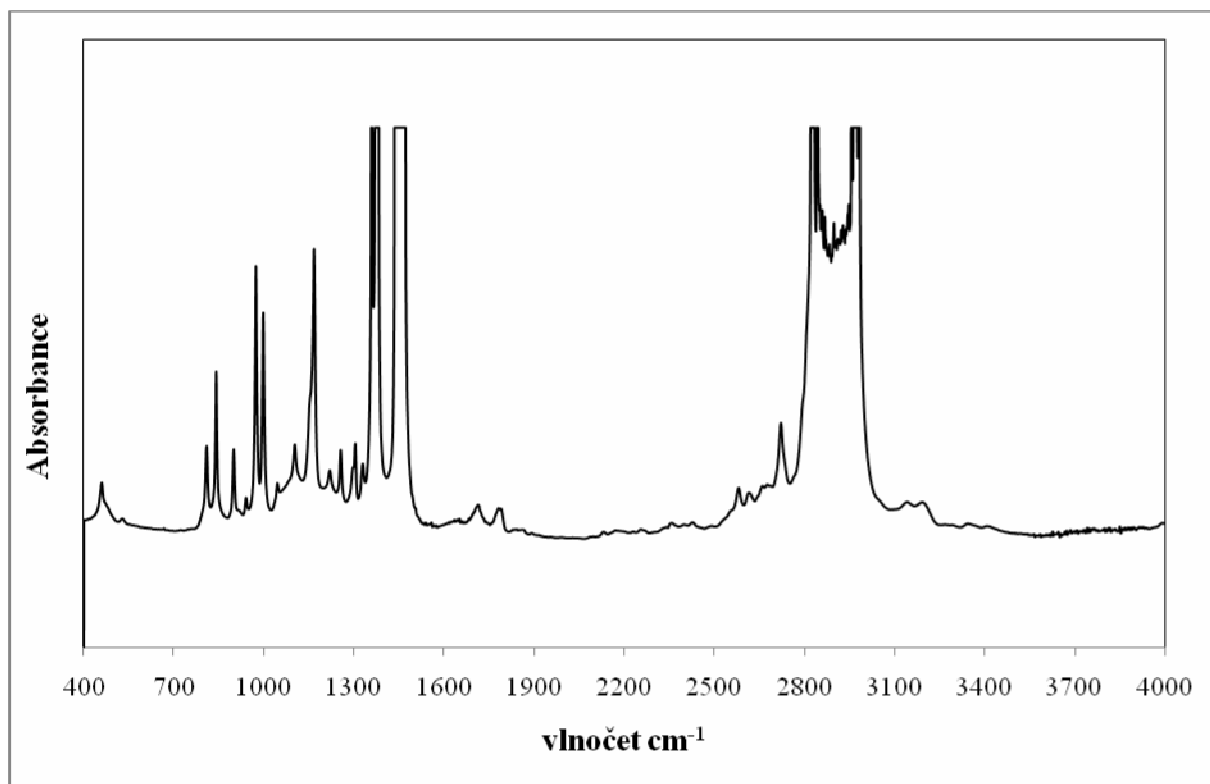
Předpoklad byl, že se vzrůstajícím množstvím diaminu v reakční směsi bude docházet k síťování vznikajícího PP-g-NH<sub>2</sub>, čímž dojde ke zvýšení viskozity reakčního produktu, která se projeví změnou kroutícího momentu mixéru. Viskozita by se za bodem ekvivalence měla ustálit na konstantní hodnotě.

Protože kroutící moment zůstal nezměněn, je možné předpokládat, že k reakci PP-g-MA s diaminem nedochází nebo má měřicí zařízení omezenou citlivost a změna kroutícího momentu mixéru byla tak nepatrná, že jí měřicí zařízení nabylo schopné zaznamenat.

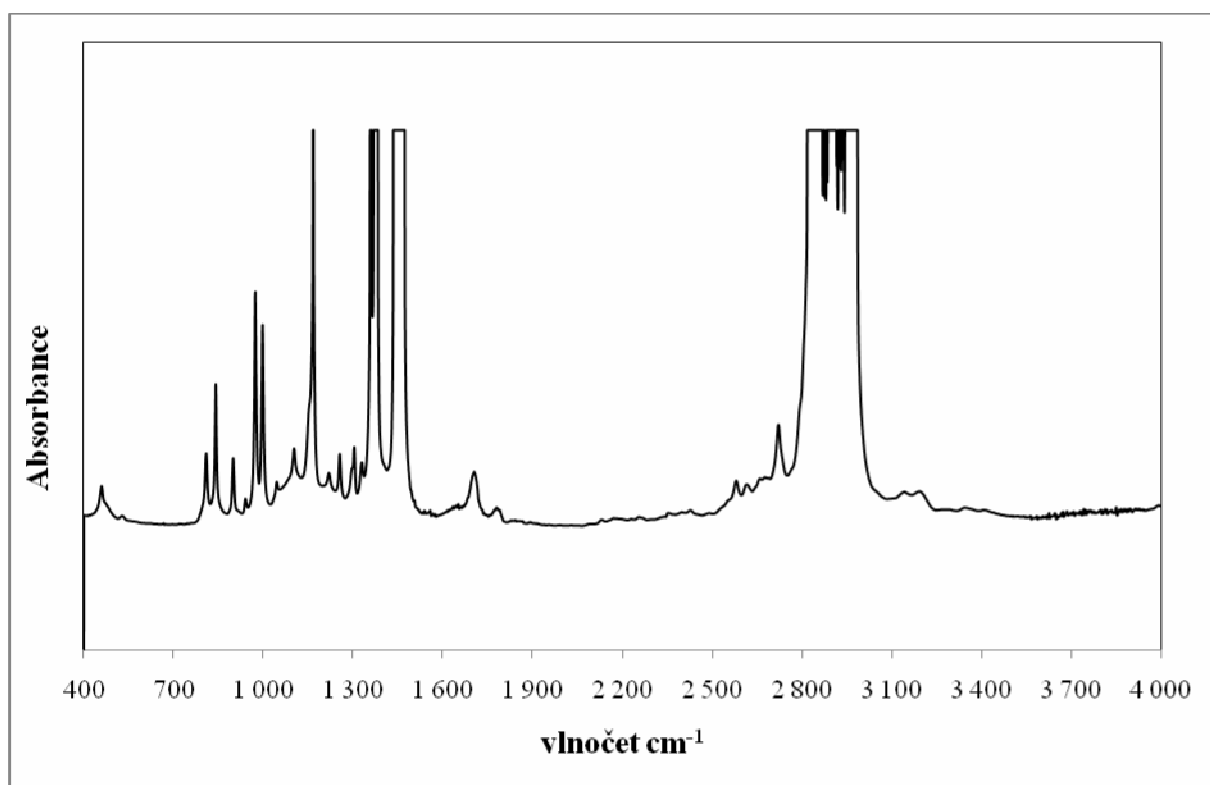
Proto bylo rozhodnuto využít infračervené spektroskopie k analýze produktů reakce PP-g-MA a diaminu.

### 5.2 Důkaz vzniku PP-g-NH<sub>2</sub> jako produktu reakce 1,12-diaminododecanu s PP-g-MA pomocí FTIR spektroskopie

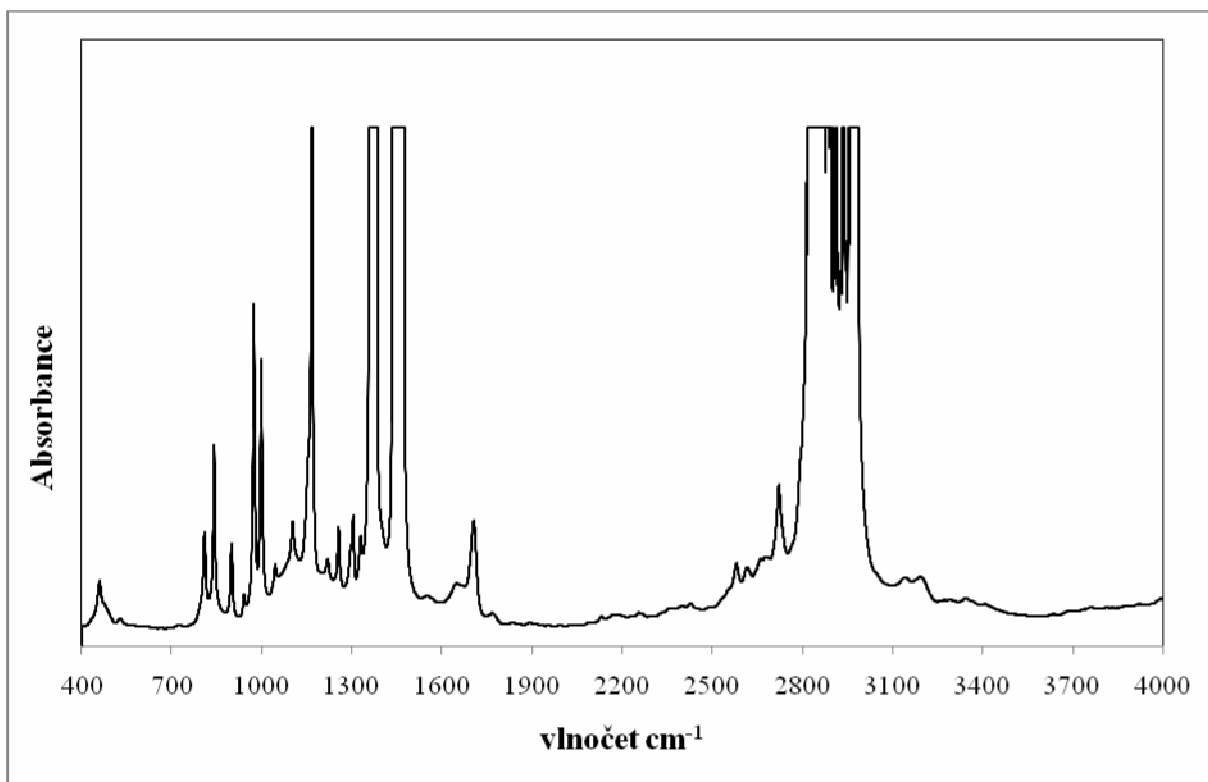
Byla provedena kvalitativní FTIR analýza produktů reakce mezi 1,12-diaminododecanem a PP-g-MA u všech připravených vzorků (str. 21 tab. 4). Pro porovnání dalších výsledků, bylo nejprve změřeno FTIR spektrum výchozího PP-g-MA (str. 23 obr. 6) v rozsahu vlnočtu od 400 do 4000 cm<sup>-1</sup>. Dále byla proměřena FTIR spektra produktů reakce mezi 1,12-diaminododecanem PP-g-MA všech vzorků, která jsou znázorněna na (str. 23 až 24 obr. 7 až 9)



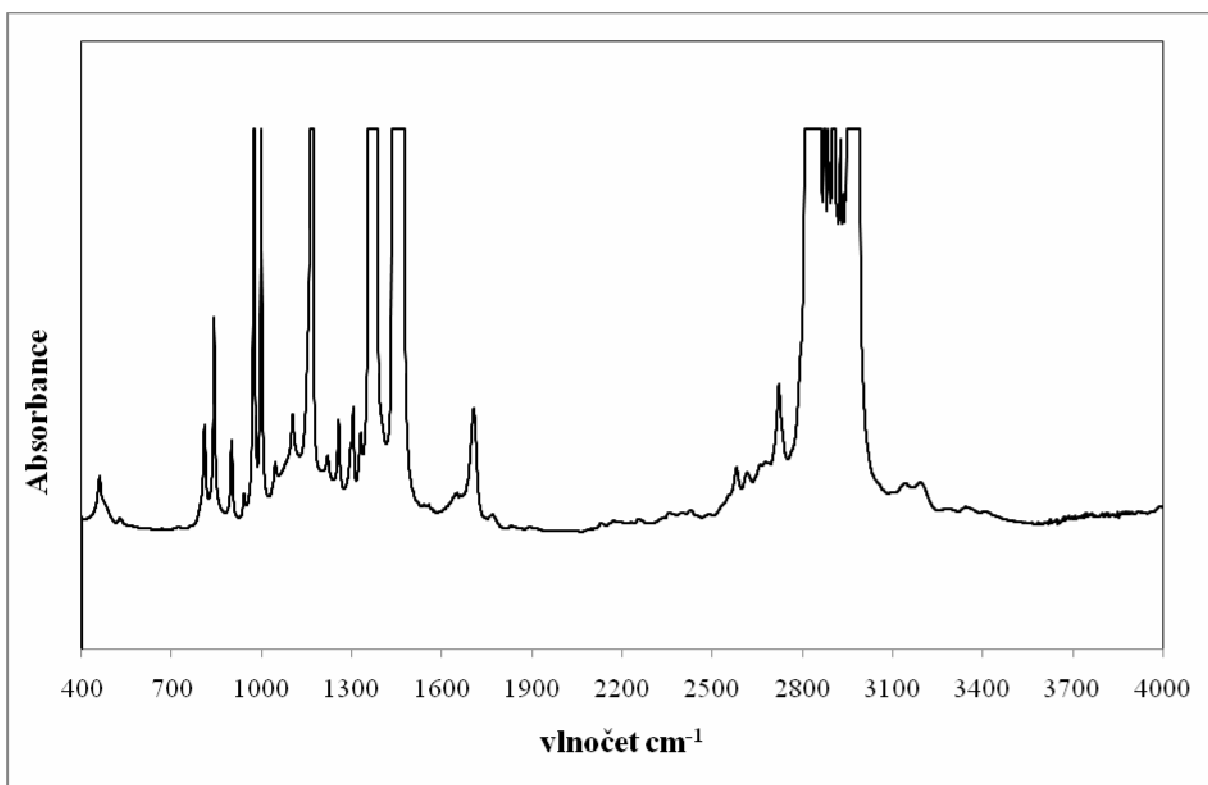
Obr. 6: Infračervené spektrum výchozího PP-g-MA



Obr. 7: Infračervené spektrum vzorku č. 1 (1 mol MA : 0,3 mol 1,12-diaminododecan)



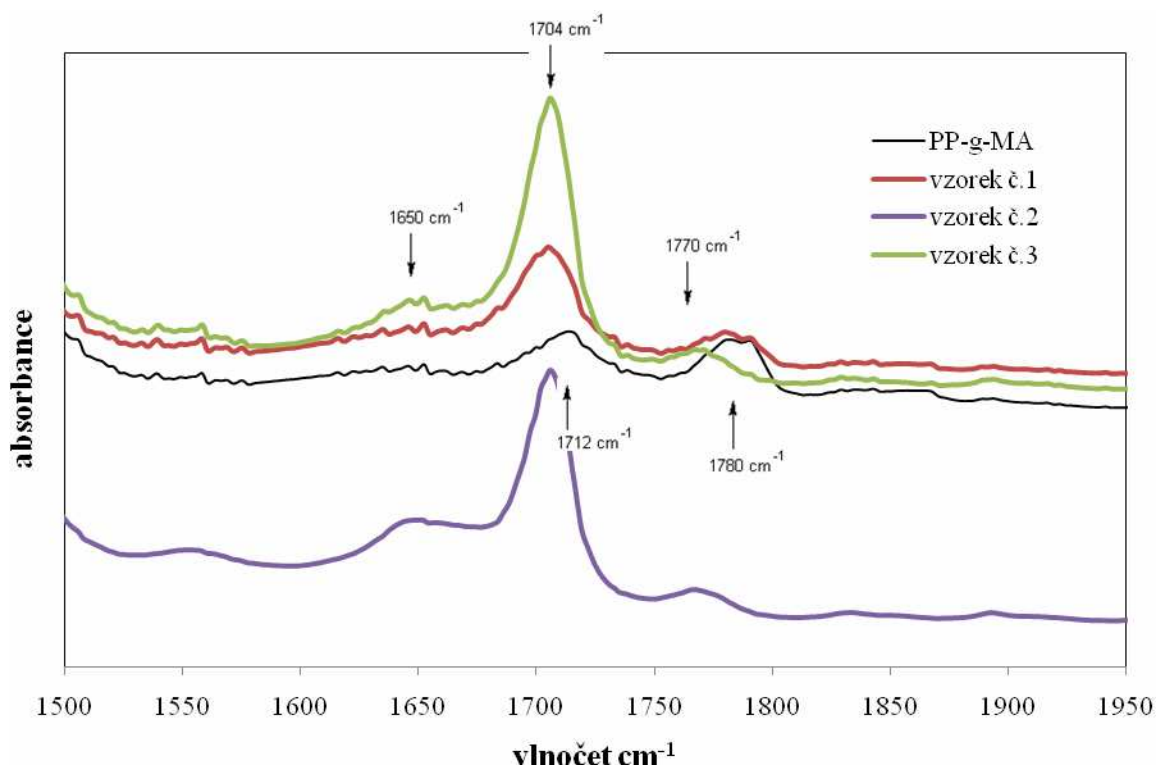
Obr. 8: Infračervené spektrum vzorku č. 2 (1 mol MA : 0,6 mol 1,12-diaminododecan)



Obr. 9: Infračervené spektrum vzorku č. 3 (1 mol MA : 0,9 mol 1,12-diaminododecan)



Některé vrcholné hodnoty píků v grafech na str. 23 až 24 u obr. 6 až 9 jsou zkreslené, protože v dané oblasti absorpce nebyl FTIR spektrometr Nicolet iS10 schopen danou hodnotu absorpce změřit.



*Obr. 10: Srovnání částí infračervených spekter PP-g-MA a všech vzorků PP-g-NH<sub>2</sub> v oblasti detekce funkčních skupin*

FTIR spektra použitá k charakterizaci produktů reakce mezi 1,12-diaminododecanem a PP-g-MA jsou znázorněna na obr. 10. Nejprve byly naměřené absorpční pásy přiřazeny k jednotlivým skupinám. Identifikace byla provedena tak, že byla prokázána korespondence absorpčních pásů ve spektrech zkoumaných vzorků (tab. 6) a ve spektrech standardu (výchozí PP-g-MA).

Tab. 6: Vrcholy píků FTIR spektra PP-g-MA a PP-g-NH<sub>2</sub>

<b>poloha píku [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>vibrace skupin</b>
1650	sekundární amido skupina
1704	karbonyl karboxylové kyseliny
1712	imid karbonylu symetrické valenční vibrace
1770	imid karbonylu asymetrické valenční vibrace
1780	anhydrid karbonylu

Lze sledovat vymizení píku anhydridu karbonylu v 1780 cm<sup>-1</sup> což je pravděpodobně způsobeno vysokou konverzí naroubovaného anhydridu při reakci s diaminem. Absorpční maxima v 1704 cm<sup>-1</sup> potvrdily přítomnost kyseliny jakožto produktu hydrolýzy nezreagovaného maleinanhydridu. Což poukazuje na to, že reakce mezi 1,12-diaminododecanem a PP-g-MA skutečně proběhla.

### 5.3 Stanovení objemového indexu toku (MVR) taveniny PP-g-NH<sub>2</sub>

Nejdříve byly provedeny pokusy o zjištění vlivu síťování PP-g-NH<sub>2</sub> na objemový index toku taveniny. Předpoklad byl, že se vzrůstajícím síťováním bude docházet ke zvýšení viskozity dané směsi, která se za bodem ekvivalence nebude výrazně měnit. Naměřené hodnoty objemového indexu toku taveniny jednotlivých vzorků PP-g-NH<sub>2</sub> jsou uvedené v tab. 5.

Tab. 5: Závislost objemového indexu toku taveniny na koncentraci diaminu ve směsi.

Vzorek	č.1	č.2	č.3
MVR [cm <sup>3</sup> /10 min]	185,080	119,700	80,900
	189,947	118,017	82,549
	200,560	124,696	90,757

V souladu s předpokládanou hypotézou docházelo v průběhu reakce 1,12-diaminododecanu s PP-g-MA s rostoucí koncentrací diaminu k poklesu MVR. Je tedy možné předpokládat, že v průběhu reakce dochází s rostoucí koncentrací diaminu až k intermolekulárnímu zesíťování vzniklého PP-g-NH<sub>2</sub> v jehož důsledku dochází k poklesu MVR.

## 6 ZÁVĚR

V první části bakalářské práce byly připraveny tři vzorky PP-g-NH<sub>2</sub> reakcí 1,12-diaminododecanu s PP-g-MA o různém molárním poměru. Jednotlivé navážky 1,12-diaminododecanu a PP-g-MA jsou uvedeny na str. 21 v tab. 4. Bylo předpokládáno, že reakcí lineárního PP-g-MA s vícefunkčním aminem dochází v průběhu reakce k síťování (možnost takového síťování je zobrazena na str. 14 obr. 5), které se projeví nárůstem viskozity. Viskozita byla stanovována nepřímo, prostřednictvím stanovení kroutícího momentu pohonu mixéru.

V druhé části bakalářské práce byl proveden důkaz vzniku PP-g-NH<sub>2</sub>, jakožto produktu reakce mezi 1,12-diaminododecanem a PP-g-MA pomocí FTIR analýzy. Nejprve bylo naměřeno infračervené spektrum výchozího vzorku PP-g-MA (Tabond 5007), které nám posloužilo jako srovnávací standard. Dále stejným způsobem a za stejných podmínek byla proměřena spektra ostatních vzorků PP-g-NH<sub>2</sub>, připravených v první fázi reakcí 1,12-diaminododecanu s PP-g-MA v různém molárním zastoupení. Naměřené hodnoty byly pro standard i jednotlivé zkoumané vzorky vyneseny do grafů na str. 23 až 24 na obr. 6 až 9. Pro názornost byly naměřené hodnoty absorpce pro výchozí PP-g-MA i všechny zkoumané vzorky PP-g-NH<sub>2</sub> shrnuty do společného grafu na str. 25 obr. 10.

Identifikace byla provedena tak, že byla prokázána korespondence absorpčních pásů ve spektru zkoumaných vzorků a ve spektru standardu. Jednotlivým vrcholům píků byla přiřazena příslušející skupina (str. 26 tab. 6). Daný průběh reakce mezi PP-g-MA a 1,12-diaminododecanem je dán tím, že dochází k výraznému snížení absorpčního pásu v 1780 cm<sup>-1</sup>, který byl přiřazen anhydridu karbonylu. Absorpční maxima v 1704 cm<sup>-1</sup> potvrdily přítomnost kyseliny. Skutečnost, že reakce mezi 1,12-diaminododecanem a PP-g-MA proběhla, se nám tedy podařilo potvrdit pomocí FTIR spektroskopie..

K prošetření průběhu reakce mezi 1,12-diaminododecanem a PP-g-MA v tavenině a vlivu síťování vzniklého PP-g-NH<sub>2</sub> na nárůst viskozity byla provedena analýza stanovením objemového indexu toku (MVR) taveniny PP-g-NH<sub>2</sub>. Naměřené hodnoty jsou uvedené na str. 27, v tab. 5. Ze získaných výsledků je patrné, že po přidavku 1,12-diaminododecanu do reakční směsi dochází k nárůstu viskozity, který se projevuje poklesem objemového indexu toku taveniny.

Přesnou koncentraci anhydridů kyselin v roubovaném polypropyleny je možné tímto způsobem zjistit, pokud sestavíme kalibrační křivku závislosti objemového indexu toku na koncentraci aminu ve směsi. K dispozici však nebyly standardy PP-g-NH<sub>2</sub> o různé koncentraci aminů, které jsou nutné k sestrojení kalibrační křivky. Uvedené série vzorků o různém molárním zastoupení PP-g-MA a 1,12-diaminododecanu nebyly z časových důvodů připraveny.

Předpokladem bylo, že míra viskozity by měla být v souladu s kroutícím momentem pohonu mixéru. Díky omezené citlivosti měřicího zařízení však nebyla změna kroutícího momentu detekována. Ve věci zhodnocení využitelnosti metody při stanovení koncentrace anhydridů v roubovaných PP je zřejmé, že využití této metody je možné, ale pouze za předpokladu větší citlivosti daného zařízení.

## 7 LITERATURA

- [1] Sofia Vazquez-Rodriguez, Saúl Sánchez-Valdes, Francisco J. Rodríguez-González, Maria C. González-Cantú: Influence of Low-Molecular-Weight Diamines in the Direct Imidation of Poly(propylene)-Grafted Maleic Anhydride by Melt Reaction. *Macromolecular Materials and Engineering* (2007), 292 (9), 1012-1019. Publisher: Wiley-VCH, Weinheim, Allemagne (2000). ISSN: 1438-7492
- [2] Vazquez-Rodriguez, Sánchez-Valdes, Octavio Manero-Brito: Diamine grafted polypropylene as an adhesion-promoting agent to layers of PC. *Annual Technical Conference – Society of Plastics Engineers* (2002), 60 th (Vol. 3.), ISSN: 3518-3519.
- [3] Lili Cui, D.R. Paul: Evaluation of amine functionalized polypropylenes as compatibilizers for polypropylene nanocomposites. *Polymer* (2007), 48(6), 1632-1640. Publisher: Elsevier Ltd. ISSN: 0032-3861
- [4] Lu Q.-W., Macosko C.W., Horron J.: Melt Amination of Polypropylenes. *Polymer Chemistry* (2005), 43(18), 4217-4232. Publisher: John Wiley & Sons, Inc. ISSN: 0887-624X
- [5] Galioglu Atici, Oya, Akar, Ahmet, Rahimian, Roshan. Modification of Poly(maleic anhydride-co-styrene) with Hydroxyl Containing Compounds. *Istambul: Tubitag* (2001)
- [6] P.Klouda *Moderní analytické metody*. 2. upr. vyd. Ostrava : Pavel Klouda, 2003. 84 -88 s. ISBN 80-86369-07-2.
- [7] M. Houska: *Základy Fyziky polymerů*. Praha: Ústav makromolekulární chemie, 1987, 178-193 s.
- [8] ČSN ISO 1133, Plasty – stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů
- [9] Stanislav Böhm, Svatava Smrčková – Voltrová: *Strukturní analýza organických sloučenin*. Praha: Fakulta chemické technologie VŠCHT, 1995, 120-123 s. ISBN 80-7080-235-9
- [10] Miloš Sova, Josef Krebs: *Termoplasty v praxi svazek I*. Praha: Verlag Dashöfer, s.r.o. 2001

## SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

PP-g-MA	polypropylen roubovaný maleinanhydridem
PP-g-NH <sub>2</sub>	polypropylen roubovaný aminem
PE	polyetylen
PP	polypropylen
MA	anhydrid kyseliny maleinové
PET	polyetylenterftalát
EVOH	etylen vinyl alkohol
PC	polykarbonát
DAB	1,4-diaminobutan
DAD	1,4-diaminododecan
M <sub>w</sub>	molekulová hmotnost
SEC	gelová permeační chromatografie